

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-073913

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

G03F 1/08  
C01B 33/00  
C23C 14/34  
H01L 21/027

(21)Application number : 09-098046

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 31.03.1997

(72)Inventor : MITSUI MASARU

(30)Priority

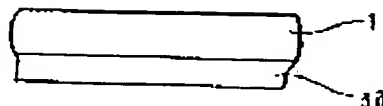
Priority number : 08104411 Priority date : 30.03.1996 Priority country : JP

(54) SPUTTER TARGET, PHASE SHIFT MASK BLANK USING THIS SPUTTER TARGET, AND MANUFACTURE OF PHASE SHIFT MASK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase shift mask having a light semi-transmitting part excellent in film characteristics such as acidic resistance and transmissivity by containing silicon and a metal in a sputter target, and setting the composition of the sputter so as to contain silicon in a quantity larger than a stoichiometrically stable composition.

SOLUTION: This sputter target contains silicon and a metal, and the composition of the sputter target is set so as to contain silicon in a quantity larger than a stoichiometrically stable composition. Thus, the extinction coefficient can be relatively easily minimized. A light semi-transmitting film 3a formed of a thin film of nitrided molybdenum and silicon is formed on the surface of a transparent base board 1 by use of this sputter target to provide a phase shift mask blank for KrF excimer laser, and the light semi-transmitting film 3a is patterned to provide a phase shift mask. The film formed by sputtering by use of such a sputter target is a thin film suitable as a light semi-transmitting part ensured in high transmissivity and acidic resistance.



BEST AVAILABLE COPY

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Said spatter target is a spatter target with which the presentation of a spatter target is characterized by being the spatter target used in order to form the optical transfective section of a phase shift mask, and there being more amounts of silicon than a presentation stable to stoichiometric, including silicon and a metal.

[Claim 2] The spatter target according to claim 1 with which the content of the silicon in said spatter target is characterized by 70-95-mol being %.

[Claim 3] The spatter target according to claim 1 or 2 with which said metal is characterized by being molybdenum, titanium, a tantalum, a tungsten, and one or more metals chosen from among chromium.

[Claim 4] The manufacture approach of the phase shift mask blank characterized by forming the optical diffusion shell which contains nitrogen, a metal, and silicon by carrying out sputtering in the ambient atmosphere containing nitrogen using the spatter target which contained many amounts of silicon in stoichiometric rather than the stable presentation including silicon and a metal.

[Claim 5] The manufacture approach of a phase shift mask blank according to claim 4 that the content of the silicon in said spatter target is characterized by 70-95-mol being %.

[Claim 6] The manufacture approach of the phase shift mask blank according to claim 4 or 5 characterized by said metals being molybdenum, titanium, a tantalum, a tungsten, and one or more metals chosen from among chromium.

[Claim 7] The manufacture approach of the phase shift mask blank according to claim 4 to 6 characterized by making the amount of said nitrogen with which the wavelength of the exposure light source to be used is contained in a sputtering ambient atmosphere in the manufacture approach of the phase shift mask blank which is 248nm into 25 - 100%.

[Claim 8] The manufacture approach of the phase shift mask blank according to claim 4 to 6 characterized by making the amount of said nitrogen with which the wavelength of the exposure light source to be used is contained in a sputtering ambient atmosphere in the manufacture approach of the phase shift mask blank which is 365nm into 38 - 48%.

[Claim 9] The manufacture approach of the phase shift mask characterized by manufacturing using the phase shift mask blank obtained by the manufacture approach of a phase shift mask blank according to claim 4 to 8.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPFI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the phase shift mask blank which used the spatter target and this spatter target, and a phase shift mask etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, reservation of high-resolution-izing which is two important properties required of photolithography, and the depth of focus has an opposite relation, and it was shown clearly only by a raise in NA of the lens of an aligner, and short wavelength-ization that usable resolution could not be improved (monthly publication Semiconductor World 1990.12, the 60th volume November [ the ] issue of application physics (1991), etc.).

[0003] The phase shift lithography attracts attention as a next-generation photolithography technique under such a situation. A phase shift lithography does not add modification to optical system, but is the approach of raising the resolution of optical lithography by modification of only a mask, and enables it to improve resolution by leaps and bounds by giving phase contrast between the exposure light which penetrates a photo mask using interference between the transmitted lights.

[0004] A phase shift mask is a mask which has information on the strength [ optical ] and topology simulataneously, and various types, such as the Levenson (Levenson) mold, an auxiliary pattern mold, and a self-align mold (edge enhancement mold), are known. Compared with the conventional photo mask which has only information on the strength [ optical ], these phase shift masks have a complicated configuration, and manufacture also takes an advanced technique to them.

[0005] As one of the phase shift mask of this, the phase shift mask called the so-called halftone mold phase shift mask is developed in recent years.

[0006] Since the optical transfective section will have two functions of the protection from light function which intercepts exposure light substantially , and the phase shift function to which the phase of light is shift ( it is usually reversed ) , this halftone type of phase shift mask does not need to form independently a light-shielding film pattern and a phase shift film pattern , and has the description that a configuration is simple and manufacture is also easy .

[0007] The light transmission section 2 which makes the light of the reinforcement which contributes substantially the mask pattern formed on the transparence substrate 1 to exposure as the phase shift mask of a halftone mold is shown in drawing 1 penetrate (transparence substrate outcrop), It constitutes from the optical transfective section (phase-shifter [ the protection-from-light section-cum-] section) 3 which makes the light of the reinforcement which does not contribute to exposure substantially penetrate (this drawing (a)). and the thing it is made for the phase of the light which was made to shift the phase of the light which penetrates this optical transfective section, and penetrated the optical transfective section to become the relation substantially reversed to the phase of the light which penetrated the light transmission section -- (-- this drawing (b)) -- The light which passes near the boundary section of the optical transfective section and the light transmission section, and turned to a partner's field mutually by diffraction phenomena denies mutually, and it is made to suit, it makes optical reinforcement in the boundary section zero mostly, and raises (this drawing (c))., the contrast, i.e., the resolution, of the boundary section

[0008] By the way, the optical transfective section (phase shift layer) in the phase shift mask of the halftone mold mentioned above needs to have the optimal value demanded about the both sides of

light transmittance and the amount of phase shifts.

[0009] And the applicant for this patent is applying previously about the phase shift mask which can realize this optimal value demanded in the optical transfective section of a monolayer (JP,6-332152,A).

[0010] This phase shift mask constitutes the optical transfective section from a thin film which consists of metals, such as molybdenum, silicon, and matter that uses oxygen as a main component. Specifically, this matter is molybdenum silicide, oxidized molybdenum and silicon (it abbreviates to a MoSiO system ingredient) or the molybdenum by which oxidization nitriding was carried out, and silicon (it abbreviates to a MoSiON system ingredient).

[0011] According to this, by selecting an oxygen content or the content of oxygen and nitrogen, permeability can be controlled and the amount of phase shifts can be controlled by thickness of a thin film. Moreover, since a single etching medium can be used while being able to simplify a membrane formation process as compared with the case where it constitutes from a multilayer which consists of an ingredient which can constitute the optical transfective section and is different with the film of the monolayer which consists of one kind of ingredient by constituting the optical transfective section from such matter, a production process can be simplified.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there is a problem as shown below in the conventional halftone mold phase shift mask mentioned above and its manufacture approach.

[0013] Namely, the molybdenum oxide silicide film or oxidization nitriding molybdenum silicide film which is the component of the optical transfective section of a phase shift mask Are weak in acids, such as a sulfuric acid used as pretreatment of washing in a mask production process, washing at the time of a mask activity, etc., or a penetrant remover. When the permeability of the optical transfective section and the value of phase contrast are especially set to KrF excimer laser light (248nm), Although the extinction coefficient (K) needed to be made small and whenever [ oxidation ], or whenever [ oxidation nitriding ] fully had to be raised as this means, acid resistance fell remarkably and the problem that a gap will arise was in the permeability and phase contrast which were set up.

[0014] Moreover, since oxide accumulated on the spatter target front face (especially non-erosion field) and discharge became unstable as whenever [ oxidation ], or whenever [ oxidization nitriding ] were raised at the time of membrane formation of a phase shift mask blank, the controllability of transmission and thickness got worse and there was also a problem of being easy to produce a defect etc. in a blank.

[0015] Furthermore, since the relation between a spatter target presentation, the presentation of sputtering gas, and film properties, such as acid resistance and permeability, was not solved, the phase shift mask excellent in film properties, such as acid resistance and permeability, was not obtained.

[0016] This invention is made in view of the trouble mentioned above, and in case the phase shift mask and phase shift mask blank which have the optical transfective section excellent in film properties, such as acid resistance and transmission, provide, it sets offer of the spatter target used in the membrane formation process of said optical transfective section as the first object.

[0017] Moreover, this invention sets offer of the approach of manufacturing the phase shift mask blank which has the optical transfective section which was excellent in the above-mentioned film property with the spatter using the above-mentioned spatter target, and a phase shift mask as the second object.

[0018]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, it is the spatter target used in order that the spatter target of this invention may form the optical transfective section (phase shift layer) of a phase shift mask, and said spatter target is considered as the configuration with more [ the presentation of a spatter target ] amounts of silicon to stoichiometric than a stable presentation, including silicon and a metal.

[0019] Moreover, in the spatter target of above-mentioned this invention, as for the spatter target of this invention, the content of the silicon in the above-mentioned spatter target is considered as the configuration they are [ configuration ] one or more metals with which 70-95-mol the configuration

it is [ configuration ] % or, and the above-mentioned metal is chosen from among molybdenum, titanium, a tantalum, a tungsten, and chromium.

[0020] Furthermore, the manufacture approach of the phase shift mask blank of this invention is considered as the configuration which forms the optical diffusion shell (phase shift film) containing nitrogen, a metal, and silicon by carrying out sputtering in the ambient atmosphere containing nitrogen using the spatter target which contained many amounts of silicon in stoichiometric rather than the stable presentation including silicon and a metal.

[0021] Moreover, the manufacture approach of the phase shift mask blank of this invention In the manufacture approach of above-mentioned this invention the content of the silicon in the above-mentioned spatter target 70-95-mol the configuration which is %, and the above-mentioned metal Molybdenum, titanium, In the manufacture approach of a phase shift mask blank that the wavelength of the exposure light source which are a tantalum, a tungsten, and one or more metals chosen from among chromium and which is constituted and used is 248nm The configuration which made the amount of the above-mentioned nitrogen contained in a sputtering ambient atmosphere 25 - 100%, Or wavelength of the exposure light source to be used is considered as the configuration which made the amount of the above-mentioned nitrogen contained in a sputtering ambient atmosphere 38 - 48% in the manufacture approach of the phase shift mask blank which is 365nm.

[0022] Furthermore, the manufacture approach of the phase shift mask of this invention is considered as the configuration manufactured using the phase shift mask blank obtained by the manufacture approach of above-mentioned this invention.

[0023]

[Function] The spatter target of this invention serves as a thin film with the film suitable as the optical transfective section (phase shift layer) which secured high permeability, acid resistance, etc. which formed membranes by the spatter using this spatter target by considering the presentation of a spatter target as the presentation which made [ more ] the amount of silicon than a stable presentation at stoichiometric, including silicon and a metal while being able to make the extinction coefficient (K) small comparatively easily.

[0024] In addition, when the discharge stability at the time of membrane formation etc. is taken into consideration, specifically, it is desirable to make the content of the silicon in a spatter target into 70-95-mol%. If this has more contents of the silicon in a spatter target than 95-mol%, it will be set to DC sputtering. since it is hard coming to apply an electrical potential difference on a spatter target front face (erosion section) (the electrical and electric equipment -- a passage -- hard -- it becomes) It is because discharge serves as instability (difficult), and it will not become the good film of about [ that the thin film which constitutes the optical transfective section of high permeability is not obtained ], and acid resistance if there are few contents of the silicon in a spatter target than 70-mol%. In addition, the discharge stability at the time of membrane formation also influences membraneous quality, and if excelled in discharge stability, the optical transfective section of good membraneous quality will be obtained.

[0025] Moreover, it is preferably desirable [ the relative density (ratio of the specific gravity of the target material actually used when the value which calculated the specific gravity of the target material of this invention is set to 100) of target material ] that it is 98% or more still more preferably 95% or more 90% or more. Since the pore section (cavity) of a target decreases by making relative density of target material high, discharge is stabilized and generating of the particle by abnormality discharge can be prevented. When the relative density of target material is less than 90%, since the establishment in which particle exists in the film formed and obtained becomes high, the particle becomes a cause and a pinhole occurs on the film, it is not desirable.

[0026] In addition, molybdenum, titanium, a tantalum, a tungsten, chromium, etc. are mentioned as a metal in a spatter target.

[0027] In the manufacture approach of the phase shift mask blank of this invention By carrying out sputtering in the ambient atmosphere containing nitrogen using the spatter target of this invention mentioned above In case the optical diffusion shell (phase shift film) containing nitrogen, a metal, and silicon is formed When the wavelength of the exposure light source to be used is 248nm, make into 25 - 100% the amount of the nitrogen contained in a sputtering ambient atmosphere, and by considering as 38 - 48%, when the wavelength of the exposure light source to be used is 365nm

Inspection can be ensured [ easily and ] in case the optical property of a phase shift mask and inspection of a pattern which were obtained by carrying out patterning of a phase shift mask blank or this phase shift mask blank are conducted, while the thin film which constitutes the optical transfective section of high transmission is obtained. The amount of the nitrogen with which the wavelength of the exposure light source to be used is 248nm and 365nm, respectively, and is contained in a sputtering ambient atmosphere this, respectively 25%, in being smaller than 38% When the phase shift layer of high permeability is not obtained and the amount of nitrogen exceeds 48% in the wavelength of 365nm, in case the permeability of a phase shift layer becomes high too much and the optical property of a phase shift layer and inspection of a pattern are conducted with the inspection machine of a transparency mold, since it is hard coming to inspect, it is not desirable. [0028] Furthermore, according to the manufacture approach of the phase shift mass KUKUBU rank of this invention, the phase shift mass KUKUBU rank which has the optical transfective section excellent in the film property mentioned above can be stably manufactured without a defect by specifying the presentation of a spatter target.

[0029]

[Example] Hereafter, based on an example, this invention is further explained to a detail.

[0030] Optical diffusion-shell 3a which consists of a thin film of the molybdenum nitrided by the front face of the manufacture transparence substrate 1 of one to examples 1-4 and example of comparison 2 blank and silicon (MoSiN) was formed, the phase shift mask blank for KrF excimer lasers (wavelength of 248nm) was obtained, patterning of the optical diffusion shell was carried out, and the phase shift mask was obtained ( drawing 2 ).

[0031] Mixed target [which specifically changed the ratio of molybdenum (Mo) and silicon (Si: silicon) (Mo:Si=30:70-mol%) (example 1), (Mo:Si=20:80-mol%) (example 3 (Mo:Si=10:90-mol%)) (example 2) (Mo:Si=5:95-mol%) (example 1 of a comparison (a presentation stable to Mo:Si=33:67mol%= stoichiometric)) (example 4) ] is used. (Mo:Si=4:96-mol%) In the mixed-gas ambient atmosphere (Ar:10%, N<sub>2</sub>O:90%, and pressure:1.5x10<sup>-3</sup>Torr) of an argon (Ar) and nitrogen (N<sub>2</sub>) (example 2 of a comparison) By reactive sputtering, the thin film (855nm of thickness, 925nm, 969nm, 1008nm, 795nm, 1025nm) of the molybdenum nitrided on the transparence substrate and silicon (MoSiN) was formed, and the phase shift mask blank was obtained.

[0032] On the thin film which consists of the molybdenum and silicon (MoSiN) with which the mask processing above-mentioned phase shift mask blank was nitrided, the resist film was formed and the resist pattern was formed by pattern exposure and development. Subsequently, the patterns (a hole, dot, etc.) of the thin film which removes the exposed part of the thin film which consists of the molybdenum and silicon which were nitrided by etching (dry etching by CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> gas), and consists of the molybdenum and silicon which were nitrided were obtained. After resist exfoliation, it was immersed in 100-degree C 98% sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) for 15 minutes, sulfuric acid treatment was carried out, the rinse was carried out with pure water etc., and the phase shift mask for KrF excimer lasers was obtained.

[0033] The permeability when changing the presentation of target material to drawing 3 , acid resistance, and discharge stability are shown.

[0034] In addition, "O" and change are small, "\*\*\*" and change are large and the thing outside tolerance was made [ what light transmittance was measured using the spectrophotometer (made in Hitachi: model 340), it was immersed in 120-degree C heat concentrated sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) about acid resistance for 2 hours, and change was not accepted in ] into "x" for the thing in tolerance.

[0035] When the presentation of target material forms membranes using the spatter target of the presentation which made [ many ] the amount of silicon rather than a stable presentation (Mo:Si=33:67-mol%) to stoichiometric so that assessment drawing 3 may show (examples 1-4), light transmittance and the optical transfective section excellent in acid resistance are obtained. On the other hand, when membranes were formed using the spatter target of a stable presentation (Mo:Si=33:67-mol%) to stoichiometric (example 1 of a comparison), a result inferior to about [ that high permeability is not obtained ] and acid resistance was brought. Moreover, when the content of silicon exceeded 95-mol% (example 2 of a comparison), the discharge at the time of membrane formation became instability, and the optical transfective section of good membraneous quality was

not obtained.

[0036] The optical diffusion shell which consists of a thin film of the molybdenum nitrided by the front face of examples 5-8 and the example 3 of a comparison - 4 transparence substrate and silicon (MoSiN) was formed, the phase shift mask blank for i lines (wavelength of 365nm) was obtained, patterning of the optical diffusion shell was carried out, and the phase shift mask was obtained.

[0037] The mixed target (Mo:Si=20:80-mol%) of molybdenum (Mo) and silicon (Si: silicon) is specifically used. The content of the nitrogen in the mixed-gas ambient atmosphere of an argon (Ar) and nitrogen (N<sub>2</sub>) While making it change with 38% (example 5), 40% (example 6), 45% (example 7), 48% (example 8), 37% (example 3 of a comparison), and 50% (example 4 of a comparison) A pressure is adjusted in the range of 1.2 - 1.7x10<sup>-3</sup>Torr. By reactive sputtering The phase shift mask blank and the phase shift mask were obtained like the above-mentioned example except having formed the thin film of the molybdenum nitrided on the transparence substrate, and silicon (MoSiN). In addition, the thickness of the optical transfective section was adjusted so that the amount of phase shifts might become 180 degrees.

[0038] The light transmittance when changing the content of the nitrogen in a mixed-gas ambient atmosphere to drawing 4 is shown. In addition, light transmittance was measured using the spectrophotometer (made in Hitachi: model 340).

[0039] A Mo:Si=20:80-mol% mixed target is used so that assessment drawing 4 may show. In case the phase shift mask blank and phase shift mask for i lines (wavelength of 365nm) are manufactured, when the amount of the nitrogen occupied in the mixed-gas ambient atmosphere at the time of membrane formation is smaller than 38% Since the phase shift layer of high permeability is not obtained, it is not desirable, and when the amount of nitrogen exceeds 48%, in case the permeability of a phase shift layer becomes high too much and the optical property of a phase shift layer and inspection of a pattern are conducted with the inspection machine of a transparency mold, since it is hard coming to inspect, it is not desirable.

[0040] The optical diffusion shell which consists of a thin film of the molybdenum nitrided by the front face of examples 9-11 and an example of comparison 5 transparence substrate and silicon (MoSiN) was formed, the phase shift mask blank for KrF excimer lasers (wavelength of 248nm) was obtained, patterning of the optical diffusion shell was carried out, and the phase shift mask was obtained.

[0041] The mixed target (Mo:Si=20:80-mol%) of molybdenum (Mo) and silicon (Si: silicon) is specifically used. While changing the content of the nitrogen in the mixed-gas ambient atmosphere of an argon (Ar) and nitrogen (N<sub>2</sub>) with 80% (example 9), 90% (example 10), 100% (example 11), and 79% (example 5 of a comparison) A pressure is adjusted in the range of 1.2 - 1.7x10<sup>-3</sup>Torr. By reactive sputtering The phase shift mask blank and the phase shift mask were obtained like the above-mentioned example except having formed the thin film of the molybdenum nitrided on the transparence substrate, and silicon (MoSiN). In addition, the thickness of the optical transfective section was adjusted so that the amount of phase shifts might become 180 degrees.

[0042] The light transmittance when changing the content of the nitrogen in a mixed-gas ambient atmosphere to drawing 5 is shown. In addition, light transmittance was measured using the spectrophotometer (made in Hitachi: model 340).

[0043] In case a Mo:Si=20:80-mol% mixed target is used and the phase shift mask blank and phase shift mask for KrF excimer lasers (wavelength of 248nm) are manufactured so that assessment drawing 5 may show, when the amount of the nitrogen occupied in the mixed-gas ambient atmosphere at the time of membrane formation is smaller than 80%, since the phase shift layer of high permeability is not obtained, it is not desirable.

[0044] In addition, all the relative density of the target material of a presentation of an example 1-11 originated in it being 90% or more and the relative density of target material being a non-dense, and a pinhole did not generate it on the film.

[0045] The optical diffusion shell which consists of a thin film of the molybdenum nitrided by the front face of examples 12-13 and an example of comparison 6 transparence substrate and silicon (MoSiN) was formed, the phase shift mask blank for KrF excimer lasers (wavelength of 248nm) was obtained, patterning of the optical diffusion shell was carried out, and the phase shift mask was obtained.



[0046] The mixed target (Mo:Si=5:95-mol%) of molybdenum (Mo) and silicon (Si: silicon) is specifically used. While changing the content of the nitrogen in the mixed-gas ambient atmosphere of an argon (Ar) and nitrogen (N<sub>2</sub>) with 25% (example 12), 35% (example 13), and 24% (example 6 of a comparison) A pressure is adjusted in the range of 1.2 - 1.7x10<sup>-3</sup>Torr. By reactive sputtering The phase shift mask blank and the phase shift mask were obtained like the above-mentioned example except having formed the thin film of the molybdenum nitrided on the transparence substrate, and silicon (MoSiN). In addition, the thickness of the optical transfective section was adjusted so that the amount of phase shifts might become 180 degrees.

[0047] The light transmittance when changing the content of the nitrogen in a mixed-gas ambient atmosphere to drawing 6 is shown. In addition, light transmittance was measured using the spectrophotometer (made in Hitachi: model 340).

[0048] In case a Mo:Si=5:95-mol% mixed target is used and the phase shift mask blank and phase shift mask for KrF excimer lasers (wavelength of 248nm) are manufactured so that assessment drawing 6 may show, when the amount of the nitrogen occupied in the mixed-gas ambient atmosphere at the time of membrane formation is smaller than 25%, since the phase shift layer of high permeability is not obtained, it is not desirable.

[0049] Although the desirable example was given above and this invention was explained, this invention is not necessarily limited to the above-mentioned example.

[0050] For example, the thin film of the optical transfective section can be formed by DC sputtering, RF sputtering, etc. as reactive sputtering. In addition, the direction of effectiveness of DC sputtering is size.

[0051] Moreover, to the exposure wavelength to be used, a transparence substrate will not be restricted, especially if it is a transparent substrate. As a transparence substrate, a quartz substrate, fluorite, other various glass substrates (for example, soda lime glass, alumino silicate glass, aluminoborosilicate glass, etc.), etc. are mentioned, for example.

[0052] Moreover, in an example, other inert gas, such as helium, neon, and a xenon, may be used instead of Ar gas.

[0053] Furthermore, although mentioned only about the thin film of the nitrided metal and silicon in the example, also in case the target of this invention forms thin films, such as a thin film of an oxidized metal which is indicated by JP,6-332152,A, and silicon, and a thin film of the metal by which oxidation nitriding was carried out, and silicon, it is useful.

[0054] Furthermore, in an example, metals, such as Ta, W, Ti, and Cr, may be used instead of Mo.

[0055] In addition, although the example showed the example which uses the target of this invention as a target for forming the optical transfective section of a phase shift mask, it is not restricted to this but the target of this invention can also be used as a target for forming a usual light-shielding film, usual low reflective film, etc. in a photo mask etc.

[0056]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the phase shift mask and phase shift mask blank which have the optical transfective section excellent in film properties, such as acid resistance and transmission, can be offered.

[0057] Moreover, while excelling in the discharge stability at the time of membrane formation, the optical transfective section of good membranous quality is obtained.

[0058] Furthermore, inspection can be ensured [ easily and ] in case the optical property of a phase shift mask blank and a phase shift mask and inspection of a pattern are conducted.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is drawing for explaining the imprint principle of a halftone mold phase shift mask.

**[Drawing 2]** It is the fragmentary sectional view showing a halftone mold phase shift mask blank.

**[Drawing 3]** It is drawing showing the relation between a presentation and permeability of target material, acid resistance, and discharge stability.

**[Drawing 4]** It is drawing showing the presentation of target material, and the relation between the nitrogen content in a mixed-gas ambient atmosphere, and permeability.

**[Drawing 5]** It is drawing showing the presentation of target material, and the relation between the nitrogen content in a mixed-gas ambient atmosphere, and permeability.

**[Drawing 6]** It is drawing showing the presentation of target material, and the relation between the nitrogen content in a mixed-gas ambient atmosphere, and permeability.

**[Description of Notations]**

1 Transparence Substrate

2 Light Transmission Section

3 Optical Transflective Section

3a Optical diffusion shell

---

[Translation done.]

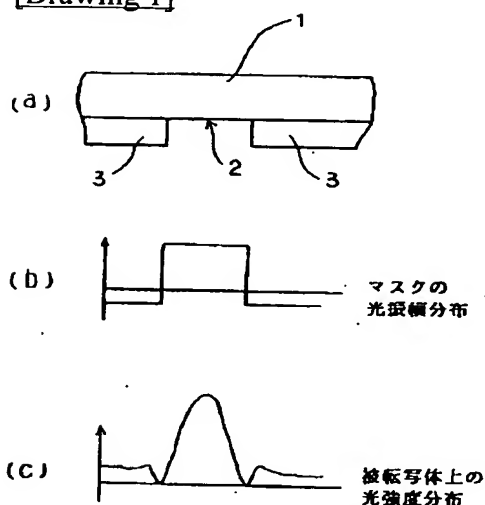
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

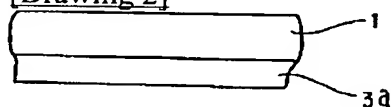
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]

	ターゲット材		窒素含有量	評価項目		
	モリブデン	シリコン	$N_2/(Ar+N_2)$	透過率	耐酸性	放電安定性
実施例 1	80mol%	70mol%	90%	2%	△	○
実施例 2	20mol%	80mol%	90%	5%	○	○
実施例 3	10mol%	90mol%	90%	7%	○	○
実施例 4	5mol%	95mol%	90%	8%	○	△
比較例 1	33mol%	87mol%	90%	1%	×	○
比較例 2	4mol%	88mol%	90%	8%	○	×

[Drawing 4]

	ターゲット材		窒素含有量	評価項目
	モリブデン	シリコン	$N_2/(Ar+N_2)$	透過率
実施例 5	20mol%	80mol%	38%	3%
実施例 6	20mol%	80mol%	40%	4%
実施例 7	20mol%	80mol%	45%	6%
実施例 8	20mol%	80mol%	48%	8%
比較例 3	20mol%	80mol%	37%	1.5%
比較例 4	20mol%	80mol%	50%	11%

(365nm用)

[Drawing 5]

	ターゲット材		窒素含有量	評価項目
	モリブデン	シリコン	$N_2/(Ar+N_2)$	透過率
実施例 9	20mol%	80mol%	80%	2%
実施例10	20mol%	80mol%	90%	5%
実施例11	20mol%	80mol%	100%	8%
比較例 5	20mol%	80mol%	75%	1%

(248nm用)

[Drawing 6]

	ターゲット材		窒素含有量	評価項目
	モリブデン	シリコン	$N_2/(Ar+N_2)$	透過率
実施例12	5mol%	95mol%	25%	2%
実施例13	5mol%	95mol%	35%	7%
比較例 6	5mol%	95mol%	24%	1%

(248nm用)

[Translation done.]

(10)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-73913

(43)公開日 平成10年(1998)3月17日

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G08F 1/08			G08F 1/08	A
C01B 33/00			C01B 33/00	
C23C 14/34			C23C 14/34	A
H01L 21/027			H01L 21/30	528

審査請求 有 請求項の数9 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平8-88046

(22)出願日 平成9年(1997)8月31日

(31)優先権主張番号 特願平8-104411

(32)優先日 平8(1996)9月30日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000113283

ホーテ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72)発明者 三井 隆

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー

テ株式会社内

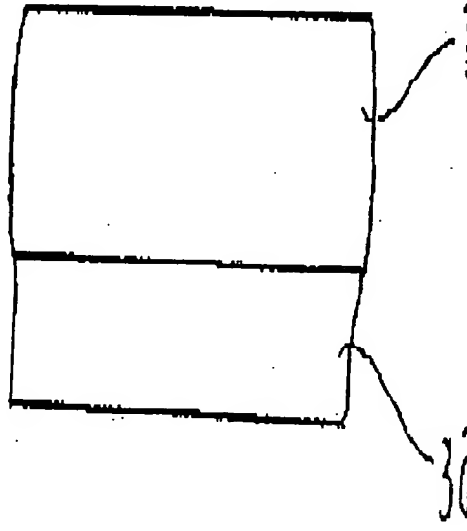
(74)代理人 弁護士 藤村 康夫

(54)【発明の名称】 スパッタターゲット、該スパッタターゲットを用いた位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクの製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐酸性や透過率等の限特性に優れた光半透過部を有する位相シフトマスク及び位相シフトマスクブランクの提供する。

【解決手段】 シリコンと金属とを含み、化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量を多く含んだターゲットを用い、酸素を含む雰囲気中でスパッタリングすることにより、酸素、金属及びシリコンを含む光半透過膜3aを形成して位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 位相シフトマスクの光半透過部を形成するために使用されるスパッタターゲットであって、

前記スパッタターゲットはシリコンと金属とを含み、かつ、スパッタターゲットの組成が化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が多いことを特徴とするスパッタターゲット。

【請求項2】 前記スパッタターゲット中のシリコンの含有量が、70～95mol%であることを特徴とする請求項1記載のスパッタターゲット。

【請求項3】 前記金属が、モリブデン、チタン、タンタル、タングステン、クロムのうちから選ばれた一以上の金属であることを特徴とする請求項1又は2記載のスパッタターゲット。

【請求項4】 シリコンと金属とを含み、化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量を多く含んだスパッタターゲットを用い、窒素を含む雰囲気中でスパッタリングすることにより、窒素、金属及びシリコンを含む光半透過膜を形成することを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項5】 前記スパッタターゲット中のシリコンの含有量が、70～95mol%であることを特徴とする請求項4記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項6】 前記金属が、モリブデン、チタン、タンタル、タングステン、クロムのうちから選ばれた一以上の金属であることを特徴とする請求項4又は5記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項7】 使用する露光光源の波長が248nmである位相シフトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング雰囲気中に含まれる前記窒素の量を25～100%としたことを特徴とする請求項4～6記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項8】 使用する露光光源の波長が365nmである位相シフトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング雰囲気中に含まれる前記窒素の量を38～48%としたことを特徴とする請求項4～6記載の位相

シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項9】 請求項4～8記載の位相シフトマスクブランクの製造方法によって得られる位相シフトマスクブランクを用いて製造することを特徴とする位相シフトマスク

【特許請求の範囲】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、スパッタターゲット、及び該スパッタターゲットを用いた位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクの製造方法等に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、フォトリソグラフィに要求される二つの重要な特性である高解像度化と焦点深度の確保は相反する関係にあり、露光装置のレンズの高NA化、

短波長化だけでは実用解像度を向上できないことが明らかにされた（月報Semiconductor World 1990.12、応用物理第60巻第11月号（1991）等）。

【0003】 このような状況下、次世代のフォトリソグラフィ技術として位相シフトリソグラフィが注目を集めている。位相シフトリソグラフィは、光学系には変更を加えず、マスクだけの変更で光リソグラフィの解像度を向上させる方法であり、フォトマスクを透過する露光光間に位相差を与えることにより透過光相互の干渉を利用して解像度を飛躍的に向上できるようにしたものである。

【0004】 位相シフトマスクは、光強度係数と位相係数とを併有するマスクであり、レベンソン（Levenson）型、補助パターン型、自己整合型（エッジ強調型）などの各種タイプが知られている。これらの位相シフトマスクは、光強度係数しか有しない従来のフォトマスクに比べ、構成が複雑で製造にも高度の技術を要する。

【0005】 この位相シフトマスクの一つとして、いわゆるハーフトーン型位相シフトマスクと称される位相シフトマスクが近年開発されている。

【0006】 このハーフトーン型の位相シフトマスクは、光半透過部が、露光光を実質的に遮断する遮光機能と、光の位相をシフト（通常は反転）させる位相シフト機能との二つの機能を兼ね備えることになるので、遮光パターンと位相シフトパターンを別々に形成する必要がなく、構成が単純で製造も容易であるという特徴を有している。

【0007】 ハーフトーン型の位相シフトマスクは、図1に示すように、透明基板1上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部（透明基板露出部）2と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部（遮光部兼位相シフト部）3とで構成し（同図（a））、かつ、この光半透過部を透過する光の位相をシフトさせて、光半透過部を透過した光の位相が光透過部を透過した光の位相に対して実質的に反転した関係になるようにすることによって（同図（b））、光半透過部と光透過部との境界部近傍を通過し回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光が互いに打ち消しあうようにし、境界部における光強度をほぼゼロとし境界部のコントラストすなわち解像度を向上させるものである（同図（c））。

【0008】 ところで上述したハーフトーン型の位相シフトマスクにおける光半透過部（位相シフト層）は、光透過率及び位相シフト量の双方について、要求される最適な値を有している必要がある。

【0009】 そして、この要求される最適な値を単層の光半透過部で実現しうる位相シフトマスクに関し本願出願人は先に出願を行っている（特開平6-332152号公報）。

【0010】 この位相シフトマスクは、光半透過部を、

モリブデンなどの金属、シリコン、及び酸素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成したものである。この物質は、モリブデンシリサイド、具体的には、酸化されたモリブデン及びシリコン（ $\text{MoSiO}_2$ 系材料と略す）、あるいは、酸化窒化されたモリブデン及びシリコン（ $\text{MoSiON}$ 系材料と略す）である。

【0011】これによれば、酸素含有量、又は酸素と窒素の含有量を選定することにより透過率を制御することができ、また、薄膜の厚さで位相シフト量を制御できる。また、光半透過部をこのような物質で構成することにより、一種類の材料からなる単層の膜で光半透過部を構成することができ、異なる材料からなる多層膜で構成する場合と比較して、成膜工程が簡略化できるとともに、単一のエッチング液を用いることができるので、製造工程を単純化できる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来のハーフトーン型位相シフトマスク及びその製造方法には、次に示すような問題がある。

【0013】すなわち、位相シフトマスクの光半透過部の構成要素である酸化モリブデンシリサイド膜あるいは酸化窒化モリブデンシリサイド膜は、マスク製造工程における洗浄及びマスク使用時の洗浄等の前処理又は洗浄液として使用される硫酸等の酸に弱く、特に、光半透過部の透過率及び位相差の値を $\text{KrF}$ エキシマレーザ光（ $248\text{nm}$ ）用に設定した場合、消費係数（ $K$ ）を小さくする必要があり、この手段として酸化度又は酸化窒化度を十分に上げなくてはならないが、耐酸性が著しく低下してしまい、設定した透過率、位相差にずれが生じってしまうという問題があった。

【0014】また、位相シフトマスクブランクの成膜時においては、酸化度又は酸化窒化度を上げていくに従いスパッタターゲット表面上（特に非エロージョン領域）に酸化物が堆積し放電が不安定となることから、透過率及び膜厚の制御性が悪化し、ブランクに欠陥等が生じ易いという問題もあった。

【0015】さらに、スパッタターゲット組成やスパッタガスの組成と耐酸性や透過率等の膜特性との関係が解明されていなかったため、耐酸性や透過率等の膜特性に優れた位相シフトマスクが得られなかった。

【0016】本発明は上述した問題点にかんがみてなされたものであり、耐酸性や透過率等の膜特性に優れた光半透過部を有する位相シフトマスク及び位相シフトマスクブランクの提供する際に、前記光半透過部の成膜工程において使用されるスパッタターゲットの提供を第一の目的とする。

【0017】また、本発明は上記スパッタターゲットを用いてスパッタ法によって、上記膜特性に優れた光半透過部を有する位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを製造する方法の提供を第二の目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明のスパッタターゲットは、位相シフトマスクの光半透過部（位相シフト層）を形成するために使用されるスパッタターゲットであって、前記スパッタターゲットはシリコンと金属とを含み、かつ、スパッタターゲットの組成が化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が多い組成としてある。

【0019】また、本発明のスパッタターゲットは、上記本発明のスパッタターゲットにおいて、上記スパッタターゲット中のシリコンの含有量が、 $70\sim95\text{mol}\%$ である組成、あるいは、上記金属が、モリブデン、チタン、タンタル、タングステン、クロムのうちから選ばれ、一以上の金属である組成としてある。

【0020】さらに、本発明の位相シフトマスクブランクの製造方法は、シリコンと金属を含み、化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量を多く含んだスパッタターゲットを用い、酸素を含む雰囲気中でスパッタリングすることにより、酸素、金属及びシリコンを含む光半透過膜（位相シフト膜）を形成する組成としてある。

【0021】また、本発明の位相シフトマスクブランクの製造方法は、上記本発明の製造方法において、上記スパッタターゲット中のシリコンの含有量が、 $70\sim95\text{mol}\%$ である組成、上記金属が、モリブデン、チタン、タンタル、タングステン、クロムのうちから選ばれ、一以上の金属である組成、使用する露光光源の波長が $248\text{nm}$ である位相シフトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング雰囲気中に含まれる上記酸素の量を $25\sim100\%$ とした組成、あるいは、使用する露光光源の波長が $365\text{nm}$ である位相シフトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング雰囲気中に含まれる上記酸素の量を $38\sim48\%$ とした組成としてある。

【0022】さらに、本発明の位相シフトマスクの製造方法は、上記本発明の製造方法によって得られる位相シフトマスクブランクを用いて製造する組成としてある。

【0023】

【作用】本発明のスパッタターゲットは、シリコンと金属とを含み、かつ、スパッタターゲットの組成を化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量を多くした組成とすることで、比較的容易に消費係数（ $K$ ）を小さくすることができるとともに、このスパッタターゲットを用いてスパッタ法により成膜した膜が、高透過率、耐酸性等を確保した光半透過部（位相シフト層）として好適な薄膜となる。

【0024】なお、成膜時の放電安定性等を考慮すると、具体的には、スパッタターゲット中のシリコンの含有量を $70\sim95\text{mol}\%$ とすることが好ましい。これは、スパッタターゲット中のシリコンの含有量が $95\text{mol}\%$ よりも多いと、 $\text{DC}$ スパッタリングにおいては、

スパッタターゲット表面上(エロージョン部)に電圧をかけにくくなる(電気が通りにくくなる)ため、放電が不安定(困難)となり、また、スパッタターゲット中のシリコンの含有量が70mol%よりも少ないと、高速過率の光半透過部を構成する薄膜が得られないばかりが、耐酸性の良好な膜とならないからである。なお、成膜時の放電安定性は、膜質にも影響し、放電安定性に依ると良好な膜質の光半透過部が得られる。

【0025】また、ターゲット材の相対密度(本発明のターゲット材の比重を計算した値を100とした場合に、実際に使うターゲット材の比重の比率)は、90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上であることが好ましい。ターゲット材の相対密度を高くすることにより、ターゲットのボア部(空洞)が少なくなるので、放電が安定し、異常放電によるパーティクルの発生を防ぐことができる。ターゲット材の相対密度が90%未満の場合、成膜して得られた膜中にパーティクルが存在する確立が高くなり、そのパーティクルが原因となって膜にピンホールが発生するので好ましくない。

【0026】なお、スパッタターゲット中の金属としては、モリブデン、チタン、タンタル、タングステン、クロムなどが挙げられる。

【0027】本発明の位相シフトマスクブランクの製造方法においては、上述した本発明のスパッタターゲットを用い、窒素を含む雰囲気中でスパッタリングすることにより、窒素、金属及びシリコンを含む光半透過膜(位相シフト膜)を形成する際に、スパッタリング雰囲気中に含まれる窒素の量を、使用する露光光源の波長が248nmである場合には25~100%とし、使用する露光光源の波長が365nmである場合には38~48%とすることによって、高速過率の光半透過部を構成する薄膜が得られるとともに、位相シフトマスクブランクやこの位相シフトマスクブランクをパターンニングして得られた位相シフトマスクの光学特性やパターンを検査を行う際に、容易かつ確実に検査を行うことができる。これは、使用する露光光源の波長がそれぞれ248nm、365nmであって、スパッタリング雰囲気中に含まれる窒素の量がそれぞれ25%、38%より小さい場合には、高速過率の位相シフト層が得られず、また、波長365nmにおいて窒素の量が48%を超える場合には、位相シフト層の透過率が高くなりすぎて、透過型の検査機で位相シフト層の光学特性やパターンを検査を行う際に、検査しづらくなるので好ましくない。

【0028】さらに、本発明の位相シフトマスクブランクの製造方法によれば、スパッタターゲットの組成を特定することで、上述した膜特性に優れた光半透過部を有する位相シフトマスクブランクを、安定的に、欠陥なく製造できる。

【0029】

【実施例】以下、実施例にもとづき本発明をさらに詳細に説明する。

【0030】実施例1~4及び比較例1~2  
ブランクの製造

透明基板1の表面に窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSiN)の薄膜からなる光半透過膜30を形成してKrFエキシマレーザー(波長248nm)用の位相シフトマスクブランクを得、光半透過膜をパターンニングして位相シフトマスクを得た(図2)。

【0031】具体的には、モリブデン(Mo)とシリコン(Si:ケイ素)との比率を変えた混合ターゲット[(Mo:Si=30:70mol%)(実施例1)、(Mo:Si=20:80mol%)(実施例2)、(Mo:Si=10:90mol%)(実施例3)、(Mo:Si=5:95mol%)(実施例4)、(Mo:Si=33:67mol%=化学量論的に安定な組成)(比較例1)、(Mo:Si=4:96mol%)(比較例2)]を用い、アルゴン(Ar)と窒素(N<sub>2</sub>)との混合ガス雰囲気(Ar:10%、N<sub>2</sub>O:90%、圧力:1.5×10<sup>-3</sup>Torr)で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSiN)の薄膜(膜厚855nm、925nm、969nm、1008nm、795nm、1025nm)を形成して位相シフトマスクブランクを得た。

【0032】マスク加工

上記位相シフトマスクブランクの窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSiN)からなる薄膜上に、レジスト膜を形成し、パターン露光、現像によりレジストパターンを形成した。次いで、エッチング(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>ガスによるドライエッチング)により、窒化されたモリブデン及びシリコンからなる薄膜の露出部分を除去し、窒化されたモリブデン及びシリコンからなる薄膜のパターン(ホール、ドット等)を得た。レジスト剥離後、100℃の98%硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)に15分間浸漬して硫酸洗浄し、純水等でリンスして、KrFエキシマレーザー用の位相シフトマスクを得た。

【0033】図3にターゲット材の組成を変化させたときの透過率、耐酸性、放電安定性を示す。

【0034】なお、光透過率は分光光度計(日立(株)社製:モデル340)を用いて測定し、耐酸性に関しては、120℃の熱濃硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)に2時間浸漬して変化が認められなかったものを「○」、変化が小さく許容範囲内のものを「△」、変化が大きく許容範囲外のものを「×」とした。

【0035】評価

図3からわかるように、ターゲット材の組成が化学量論的に安定な組成(Mo:Si=33:67mol%)よりもシリコンの量を多くした組成のスパッタターゲットを用いて成膜した場合(実施例1~4)は、光透過率、



耐酸性に優れた光半透過部が得られる。一方、化学量論的に安定な組成 ( $\text{Mo}:\text{Si}=33:67\text{mol}\%$ ) のスパッタターゲットを用いて成膜した場合 (比較例1) は、高速透過率が得られないばかりか、耐酸性に劣る結果となった。また、シリコンの含有量が  $95\text{mol}\%$  を超える場合 (比較例2)、成膜時の放電が不安定になり、良好な膜質の光半透過部が得られなかった。

【0036】実施例5~8及び比較例3~4

透明基板の表面に窒化されたモリブデン及びシリコン ( $\text{MoSiN}$ ) の薄膜からなる光半透過膜を形成して  $i$  線 (波長  $365\text{nm}$ ) 用の位相シフトマスクブランクを得、光半透過膜をパターンニングして位相シフトマスクを得た。

【0037】具体的には、モリブデン ( $\text{Mo}$ ) とシリコン ( $\text{Si}$ :ケイ素) との混合ターゲット ( $\text{Mo}:\text{Si}=20:80\text{mol}\%$ ) を用い、アルゴン ( $\text{Ar}$ ) と窒素 ( $\text{N}_2$ ) との混合ガス雰囲気における窒素の含有量を、 $38\%$  (実施例5)、 $40\%$  (実施例6)、 $45\%$  (実施例7)、 $48\%$  (実施例8)、 $37\%$  (比較例3)、 $50\%$  (比較例4) と変化させるとともに、圧力を  $1.2\sim 1.7\times 10^{-3}\text{Torr}$  の範囲で調整して、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン ( $\text{MoSiN}$ ) の薄膜を形成したこと以外、上記実施例と同様にして位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを得た。なお、光半透過部の膜厚は位相シフト量が  $180^\circ$  となるように調整した。

【0038】図4に混合ガス雰囲気における窒素の含有量を変化させたときの光速透過率を示す。なお、光速透過率は分光光度計 (日立 (株) 社製:モデル340) を用いて測定した。

【0039】評価

図4からわかるように、 $\text{Mo}:\text{Si}=20:80\text{mol}\%$  の混合ターゲットを使用し、 $i$  線 (波長  $365\text{nm}$ ) 用の位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを製造する際に、成膜時における混合ガス雰囲気中に占める窒素の量が  $38\%$  より小さい場合は、高速透過率の位相シフト層が得られないので好ましくなく、また、窒素の量が  $48\%$  を超える場合には、位相シフト層の透過率が高くなりすぎて、透過型の検査機で位相シフト層の光学特性やパターンの検査を行う際に、検査しづらくなるので好ましくない。

【0040】実施例9~11及び比較例5

透明基板の表面に窒化されたモリブデン及びシリコン ( $\text{MoSiN}$ ) の薄膜からなる光半透過膜を形成して  $\text{KrF}$  エキシマレーザー (波長  $248\text{nm}$ ) 用の位相シフトマスクブランクを得、光半透過膜をパターンニングして位相シフトマスクを得た。

【0041】具体的には、モリブデン ( $\text{Mo}$ ) とシリコン ( $\text{Si}$ :ケイ素) との混合ターゲット ( $\text{Mo}:\text{Si}=20:80\text{mol}\%$ ) を用い、アルゴン ( $\text{Ar}$ ) と窒素

( $\text{N}_2$ ) との混合ガス雰囲気における窒素の含有量を、 $80\%$  (実施例9)、 $90\%$  (実施例10)、 $100\%$  (実施例11)、 $79\%$  (比較例5) と変化させるとともに、圧力を  $1.2\sim 1.7\times 10^{-3}\text{Torr}$  の範囲で調整して、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン ( $\text{MoSiN}$ ) の薄膜を形成したこと以外、上記実施例と同様にして位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを得た。なお、光半透過部の膜厚は位相シフト量が  $180^\circ$  となるように調整した。

【0042】図5に混合ガス雰囲気における窒素の含有量を変化させたときの光速透過率を示す。なお、光速透過率は分光光度計 (日立 (株) 社製:モデル340) を用いて測定した。

【0043】評価

図5からわかるように、 $\text{Mo}:\text{Si}=20:80\text{mol}\%$  の混合ターゲットを使用し、 $\text{KrF}$  エキシマレーザー (波長  $248\text{nm}$ ) 用の位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを製造する際に、成膜時における混合ガス雰囲気中に占める窒素の量が  $80\%$  より小さい場合は、高速透過率の位相シフト層が得られないので好ましくない。

【0044】なお、実施例1~11の組成のターゲット材の相対密度は、すべて  $90\%$  以上であり、ターゲット材の相対密度が疎であることに起因して膜にピンホールが発生することはなかった。

【0045】実施例12~13及び比較例6

透明基板の表面に窒化されたモリブデン及びシリコン ( $\text{MoSiN}$ ) の薄膜からなる光半透過膜を形成して  $\text{KrF}$  エキシマレーザー (波長  $248\text{nm}$ ) 用の位相シフトマスクブランクを得、光半透過膜をパターンニングして位相シフトマスクを得た。

【0046】具体的には、モリブデン ( $\text{Mo}$ ) とシリコン ( $\text{Si}$ :ケイ素) との混合ターゲット ( $\text{Mo}:\text{Si}=5:95\text{mol}\%$ ) を用い、アルゴン ( $\text{Ar}$ ) と窒素 ( $\text{N}_2$ ) との混合ガス雰囲気における窒素の含有量を、 $25\%$  (実施例12)、 $35\%$  (実施例13)、 $24\%$  (比較例6) と変化させるとともに、圧力を  $1.2\sim 1.7\times 10^{-3}\text{Torr}$  の範囲で調整して、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン ( $\text{MoSiN}$ ) の薄膜を形成したこと以外、上記実施例と同様にして位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを得た。なお、光半透過部の膜厚は位相シフト量が  $180^\circ$  となるように調整した。

【0047】図6に混合ガス雰囲気における窒素の含有量を変化させたときの光速透過率を示す。なお、光速透過率は分光光度計 (日立 (株) 社製:モデル340) を用いて測定した。

【0048】評価

図6からわかるように、 $\text{Mo}:\text{Si}=5:95\text{mol}\%$

の混合ターゲットを使用して、KrFエキシマレーザー（波長248nm）用の位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを製造する際に、成膜時における混合ガス雰囲気中に占める窒素の量が25%より小さい場合は、高速過渡の位相シフト層が得られないので好ましくない。

【0049】以上好ましい実施例をあげて本発明を説明したが、本発明は必ずしも上記実施例に限定されるものではない。

【0050】例えば、反応性スパッタリングとして、DCスパッタリング、RFスパッタリング等によって、光半透過部の薄膜を形成できる。なお、DCスパッタリングの方が効果は大である。

【0051】また、透明基板は、使用する露光波長に対して透明な基板であれば特に制限されない。透明基板としては、例えば、石英基板、螢石、その他各種ガラス基板（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等）などが挙げられる。

【0052】また、実施例において、Arガスの代わりに、ヘリウム、ネオン、キセノン等の他の不活性ガスを用いてもよい。

【0053】さらに、実施例では酸化された金属及びシリコンの薄膜についてのみに挙げたが、本発明のターゲットは、特開平6-332152号公報に記載されているような酸化された金属及びシリコンの薄膜や、酸化変化した金属及びシリコンの薄膜等の薄膜を成膜する際にも有用である。

【0054】さらに、実施例において、Moの代わりに、Ta、W、Ti、Cr等の金属を用いてもよい。

【0055】なお、実施例では本発明のターゲットを位相シフトマスクの光半透過部を形成するためのターゲット

として使用する例を示したが、これに限らず、本発明のターゲットは、通常のフォトマスク等における遮光膜や底反射膜等を形成するためのターゲットとして使用することもできる。

【0056】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、耐酸性や透過率等の膜特性に優れた光半透過部を有する位相シフトマスク及び位相シフトマスクブランクを提供できる。

【0057】また、成膜時の放電安定性に優れるとともに、良好な膜質の光半透過部が得られる。

【0058】さらに、位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクの光学特性やパターンを検査を行う際に、容易かつ確実に検査を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ハーフトーン型位相シフトマスクの転写原理を説明するための図である。

【図2】ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを示す部分断面図である。

【図3】ターゲット材の組成と透過率、耐酸性及び放電安定性との関係を示す図である。

【図4】ターゲット材の組成及び混合ガス雰囲気中の窒素含有量と透過率との関係を示す図である。

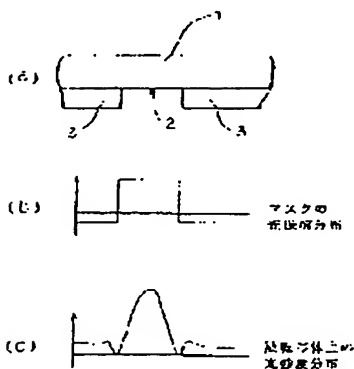
【図5】ターゲット材の組成及び混合ガス雰囲気中の窒素含有量と透過率との関係を示す図である。

【図6】ターゲット材の組成及び混合ガス雰囲気中の窒素含有量と透過率との関係を示す図である。

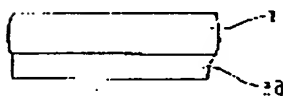
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 光透過部
- 3 光半透過部
- 3a 光半透過膜

【図1】



【図2】



【図3】

ターゲット材	組成 (wt%)	透過率 (%)	耐酸性	放電安定性
実施例1	SiO <sub>2</sub> 70, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30	90	○	○
実施例2	SiO <sub>2</sub> 80, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20	85	○	○
実施例3	SiO <sub>2</sub> 90, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	80	○	○
実施例4	SiO <sub>2</sub> 95, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5	75	○	○
比較例1	SiO <sub>2</sub> 99, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	65	×	×
比較例2	SiO <sub>2</sub> 99.9, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1	60	×	×

【図 4】

	ターゲット		達成率	評価項目
	計画	実績		
実績例 5	80000	80000	100%	25
実績例 6	20000	80000	400%	45
実績例 7	80000	80000	100%	25
実績例 8	80000	80000	100%	25
実績例 9	20000	80000	400%	45
実績例 4	80000	80000	100%	25

(365日用)

【図 5】

	ターゲット		達成率	評価項目
	計画	実績		
実績例 9	80000	80000	100%	25
実績例 10	20000	80000	400%	45
実績例 11	20000	80000	400%	45
実績例 5	80000	80000	100%	25

(246日用)

【図 6】

	ターゲット		達成率	評価項目
	計画	実績		
実績例 12	80000	80000	100%	25
実績例 13	20000	80000	400%	45
実績例 8	80000	80000	100%	25

(248日用)